

4552
10) 028, 991

4



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年12月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-399948

[ST.10/C]: [JP 2000-399948]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本自動車部品総合研究所
株式会社デンソー

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113893

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1760

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/08

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 角谷 篤宏

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 藤井 章

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 安田 悦朗

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 進藤 仁志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 山本 孝史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 片岡 拓実

【特許出願人】

 【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代表者】 小林 久徳

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代表者】 岡部 弘

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 助剤酸化物、誘電体セラミックスとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物であって、酸化鉛に酸化タングステンを配合してなり、酸化タングステンの含有量が 0.5 モル% より大きく 40 モル% より小さい、あるいは $66.5 \pm 1.5\%$ であることを特徴とする助剤酸化物。

【請求項 2】 セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物であって、酸化鉛と酸化タングステンの混合物を仮焼成してなり、酸化タングステンの含有量が 0.5 モル% より大きく 40 モル% より小さい、あるいは $66.5 \pm 1.5\%$ であることを特徴とする助剤酸化物。

【請求項 3】 上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を、鉛を組成中に含む誘電体セラミックスに添加してなる誘電体セラミックス。

【請求項 4】 鉛を組成中に含む誘電体セラミックスの原料粉または該原料粉の仮焼成粉に、上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を添加し、焼成してなることを特徴とする誘電体セラミックス。

【請求項 5】 上記助剤酸化物の添加量が、上記誘電体セラミックスに対して 0.05 ～ 20 モル% である請求項 3 または 4 記載の誘電体セラミックス。

【請求項 6】 鉛を組成中に含む誘電体セラミックスを製造する方法において、上記誘電体セラミックスの原料粉を混合し、仮焼成した後、得られる仮焼成粉に対して上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を 0.05 ～ 20 モル% の割合で添加配合し、成形、焼成することを特徴とする誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項 7】 上記誘電体セラミックスの原料粉を調合する工程において、上記原料粉中の鉛原料の量を、上記助剤酸化物の酸化鉛からの供給分を減じた量とする請求項 6 記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項 8】 上記誘電体セラミックスの自己収縮率 3 % となる温度から収縮完了温度までの間に融点を有する上記助剤酸化物を用いる請求項 6 または 7 記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項 9】 上記誘電体セラミックスを成形した後、得られる成形体表面に電極を形成して同時焼成するとともに、上記電極材料に、上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を添加する請求項 6 ないし 8 のいずれか記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉛を組成中に含む誘電体セラミックスを低温焼結するための助剤酸化物、およびこれを用いた誘電体セラミックスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）系の誘電体セラミックスは、圧電トランス、圧電アクチュエータ等の材料として有用であるが、焼成温度が高温であると、酸化鉛（PbO）が蒸発して所望の焼結体組成が得られないおそれがある、内部電極材料として高価な白金（Pt）等の高融点金属を使用する必要がありコスト高となる、といった不具合がある。このため、誘電体セラミックスを低温焼結させる技術が、従来より、種々検討されており、大きく下記の 3 つの方法が知られている。

① ガラスを添加する方法

② 誘電体の仮焼成粉を微粒化する方法

③ 誘電体の液相生成酸化物を低融点化する方法

【0003】

このうち、誘電体材料に低融点のガラス質を添加して焼結温度を低下させる①の方法は、焼結温度を低くする効果は高いが、誘電体組成にガラスを添加することによって誘電率が低くなる。また、強度の弱いガラス質が混在すると、製品強度が低下するといった問題点がある。

【0004】

②の方法は、誘電体の仮焼成粉を媒体攪拌ミル等で微粒化することにより、粒子の反応性を向上させ、低温での焼成を可能にする方法で、例えば、特開平 7 -

277822号公報、特開平8-104568号公報、特開平9-278535号公報に記載がある。しかしながら、一般にPZT系材料の焼成温度は1200～1100℃程度であり、②の方法により低温化できる温度の幅は、高々100℃程度である。例えば、安価な銀（Ag単体）を電極材料として使用するには、焼成温度が950℃以下であることが必要であり、また、Pdを含むAgの場合にも980℃以下が必要である。従って、②の方法では、焼成温度を低温化する効果が十分ではない。

【0005】

③の方法は、誘電体の焼成時に液相を形成する液相生成酸化物を低融点化する方法である。PZTを例に挙げると、仮焼成後の組成は、チタン酸鉛（ PbTiO_3 ）とジルコン酸鉛（ PbZrO_3 ）の混合物となっており、仮焼成時に PbTiO_3 と PbZrO_3 の生成反応に与かれなかった僅かなPbOが、焼成工程で液相を形成する。この液相が順次 PbTiO_3 と PbZrO_3 に接触、反応して、 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ の焼成が進むと考えられ、原料粉末の調合段階で、PbOを低融点化する酸化物を添加し、より低温で液相を形成することにより、低温焼結を可能にしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、③の方法では、液相生成酸化物、すなわち PbTiO_3 と PbZrO_3 の生成反応に与かれなかったPbOの量を制御できない。このため、僅かな製造条件の変化で焼結温度が変化するという問題が生じる。また、焼成時のPbOと低融点酸化物の比によって液相生成温度が変化するが、この比の制御ができないために、誘電体の焼結を効果的に促進する温度に制御できない。さらに、添加する酸化物が焼成後に誘電体組成と関係のない粒界にあればよいが、誘電体組成に入り込む可能性があり、焼成体への残留による性能の低下が大きな問題となる。

【0007】

本発明者等は、上記問題点に着目し、従来より低温での焼成を可能にし、かつ、液相の生成量等を制御して誘電体の焼結温度を制御可能であり、しかも焼成後

の誘電体組織に入り込んで誘電体の性能を損なうことのない助剤酸化物を実現すること、そして、この助剤酸化物を用いて制御性よく高性能の誘電体を製造することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明による請求項 1 の発明は、セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物で、酸化鉛 (PbO) に酸化タングステン (WO_3) を配合してなり、助剤酸化物の酸化タングステンの含有量が 0.5 モル% より大きく 40 モル% より小さい、あるいは $66.5 \pm 1.5\%$ とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の助剤酸化物を用いてセラミックスの焼成を行うと、 $730^{\circ}C$ から $980^{\circ}C$ 前後で上記助剤酸化物が融点に達し、セラミックス組成中に液相を形成する。液相はセラミックス粒子間の物質移動の経路を提供し、粒子間の反応、粒子成長を促進して、低温での焼結を可能にする。本発明の助剤酸化物は、 PbO と WO_3 の配合割合によって液相生成温度を制御し、また、その添加量によって液相生成量を制御することができるので、焼結温度の制御が容易になる。また、液相は粒子成長とともに粒界へ押し出されて、別の粒子間に移動し、セラミックスの焼結が進むと焼結体表面に達して取り除かれる。よって、従来より低温での焼結を実現し、かつ助剤酸化物の残留等によるセラミックス性能の低下を防止することができる。また、 $980^{\circ}C$ 以下での収縮完了は、 $Ag-Pd$ 内層電極や Ag 担体内層電極の使用を可能とする。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 の助剤酸化物は、酸化鉛と酸化タングステンの混合物を仮焼成してなり、酸化タングステンの含有量が 0.5 モル% より大きく 40 モル% より小さい、あるいは $66.5 \pm 1.5\%$ とする。請求項 2 の助剤酸化物は、仮焼成により PbO と WO_3 が固溶体を形成しており、組成がより均一であるので、セラミックス組成中に分散して所望の温度で液相を形成し、より効果的に焼結を進めることができる。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 の発明は、上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を、鉛を組成中に含む誘電体セラミックスに添加した誘電体セラミックスである。鉛は蒸発しやすいので、本発明の助剤酸化物を適用することによる効果が大きく、焼結温度を低くして鉛の蒸発による組成変化を防止する。また、助剤酸化物は酸化鉛を含むので、鉛の供給源としても有用である。

【 0 0 1 2 】

請求項 4 は請求項 3 の誘電体セラミックスの発明において、鉛を組成中に含む誘電体セラミックスの原料粉または該原料粉の仮焼成粉に、上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を添加し、焼成してなる。本発明の助剤酸化物を添加して焼成した誘電体セラミックスは、酸化鉛が蒸発しない低温で焼結され、かつ助剤酸化物が残留しないので、所望の誘電特性が得られる。

【 0 0 1 3 】

請求項 5 の発明では、請求項 3 ないし 4 における誘電体セラミックスに対する請求項 1 ないし 2 の助剤酸化物の添加量を、0.05～20 モル%と規定したものである。この範囲で誘電特性や強度を保持しつつ焼結温度を低くする効果が得られる。

【 0 0 1 4 】

請求項 6 の発明は、鉛を組成中に含む誘電体セラミックスを製造する方法であり、上記誘電体セラミックスの原料粉を混合し、仮焼成した後、得られる仮焼成粉に対して上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を 0.05～20 モル%の割合で添加配合し、成形、焼成することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明では、特に、仮焼成後の仮焼成粉に対して上記助剤酸化物を添加、混合することで、仮焼成粉に対する助剤酸化物の量の制御等が容易になる。そして、 PbO と WO_3 を所定比とした助剤酸化物を仮焼成粉に均一に分散させ、所望の温度で液相を生成させて、より制御性よく焼成を行うことができる。

【 0 0 1 6 】

請求項 7 の発明は、上記誘電体セラミックスの原料粉を調合する工程において、上記原料粉中の鉛原料の量を、上記助剤酸化物の酸化鉛からの供給分を減じた

量とする。助剤酸化物が誘電体セラミックスを構成する酸化鉛を含んでいるので、原料の調合時に助剤酸化物から供給される分を適量減じて秤量することができ、酸化鉛が焼結体に過剰に残らず、原料コストも低減できる。

【 0 0 1 7 】

請求項 8 の発明は、上記誘電体セラミックスの自己収縮率 3 % となる温度から収縮完了温度までの間に融点を有する上記助剤酸化物を用いる。内部電極等を形成した成形体を焼成する場合、母材となる誘電体セラミックスの自己収縮率が小さい段階で、助剤酸化物による液相が生成すると、電極材に応力が加わって剥離が生じてしまう。これを防止するには、自己収縮率 3 % となる温度以上の融点を持つ助剤酸化物を用いるのがよく、かつ収縮完了温度までに液相を形成させることで、効果的に焼成を行うことができる。

【 0 0 1 8 】

請求項 9 の発明は、上記誘電体セラミックスを成形した後、得られる成形体表面に電極を形成して同時焼成するとともに、上記電極材料に、上記請求項 1 または 2 記載の助剤酸化物を添加する。電極材料にも助剤酸化物を添加しておくことで、所定の温度で液相を形成させて応力を緩和し剥離を防止することができる。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の助剤酸化物は、誘電体セラミックスを焼結する際の助剤として用いられるもので、酸化鉛 (PbO) に酸化タングステン (WO_3) を配合してなる。助剤酸化物中の WO_3 の含有量は、0.5 モル % より大きく 40 モル % より小さい範囲、あるいは 66.5 ± 1.5 % とした。これ以外の範囲では低融点相の融点が $980^\circ C$ 以上であり、母材の焼結温度を低下させる効果が得られない。

【 0 0 2 0 】

助剤酸化物の調製は、 PbO と WO_3 の配合割合が上記範囲となるように、これらの粉末をそれぞれ秤量し、混合すればよい。混合は乾式混合でもよいが、水等に分散させて行うとより望ましい。混合後は、通常、反応性を高めるために、ボールミルや媒体攪拌ミル等を用いて粉碎し、混合粉の粒径を微粒化することが

望ましいが、粉碎工程は必ずしも必要ではない。好ましくは、粉碎後に、 $270 \sim 730^{\circ}\text{C}$ で仮焼成を行い、その一部を反応させた仮焼成粉を得て、助剤酸化物とする。仮焼成を行うことで、所望温度で熔融する助剤酸化物固溶体を得、液相析出温度を安定化する効果が得られる。助剤酸化物の仮焼成粉は、さらにボールミルや媒体攪拌ミル等を用いて粉碎し、所望の粒径とする。なお、助剤酸化物は、誘電体セラミックスと混合後、焼成中に仮焼成が進行するため、必ずしも調製段階での仮焼成は行わなくてもよい。

【0021】

誘電体セラミックスとしては、組成中に鉛を含む誘電体、具体的には $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ や、その一部を Sr 、 Mn 、 Y 、 Nb 等の元素と置換した PZT 系セラミックスが好適に用いられ、優れた誘電特性を示す。置換元素や各成分元素の配合割合等、具体的な組成は必要な特性に応じて適宜選択することができる。

【0022】

本発明では、この誘電体セラミックスの低温での焼成を促進するために、上記助剤酸化物を添加配合する。図1は誘電体セラミックスの製造工程図で、助剤酸化物は、(1)の工程で誘電体セラミックスの原料化合物を秤量した後、(2)の工程で混合する際に、同時に添加、混合してもよいが、(3)の混合粉を仮焼成する工程の後に添加すると、仮焼成粉に対する助剤酸化物の量の制御等が容易になるので、より好ましい。誘電体セラミックスの仮焼成は、通常、 $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で行い、(4)の工程で得られた仮焼成粉を水、バインダー、分散剤等に分散させ、助剤酸化物の粉碎粉を添加して、混合、粉碎する。助剤酸化物の添加量は、得られた仮焼成粉に対して $0.05 \sim 20$ モル%の範囲とし、添加量が 0.05 モル%未満では、焼結温度を低くする効果が得られず、 20 モル%を越えると密度が低下する。 0.05 モル%以上で添加量が多いほど焼結温度を低くすることができるが、 6 モル%を越えると、強度が低下する傾向にあり、必要な特性を得るために焼成時間が長くなることから、好適には、 $0.05 \sim 6$ モル%の範囲とすることが好ましい。なお、この添加量は、助剤酸化物を誘電体セラミックスの原料粉に添加する場合も、仮焼成後の組成物に対する割合を基準とする。

【 0 0 2 3 】

誘電体セラミックスの仮焼成粉と助剤酸化物を混合後、(5)の工程において、通常の方法で造粒を行い、乾燥した後、(6)、(7)の工程で成形、焼成を行う。助剤酸化物の添加は、(4)の誘電体セラミックスの仮焼成粉の粉碎工程中の他、(5)の造粒工程中に行うこともできる。焼成温度は、助剤酸化物中の PbO/WO_3 比と、助剤酸化物の添加量によるが、通常、大気中で、 $730 \sim 1100^{\circ}C$ の範囲で行うことが望ましい。また、この時、成形体の周囲に酸化ジルコニウム (ZrO_2)、ジルコン酸鉛 ($PbZrO_3$) 等の粉末を配置しておくことが望ましく、焼結後に表面に出てきた液相生成物を反応により除去することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明では、 PbO を WO_3 を所定の割合で配合した助剤酸化物を、PZT系誘電体セラミックスの仮焼成時に添加することで、PZT組成中に所望の低融点液相核が分散する状態とすることができる。この誘電体仮焼成粉と助剤酸化物の混合物を空気中で焼成すると、 $730^{\circ}C$ 以上の所定の温度にて助剤酸化物が融点を迎え、多量の誘電体仮焼成粉の中に液相が微量に存在する状態となる。液相は粒子間で物質移動の経路を提供するものであり、相互に反応して誘電体を生成する。さらに液相は誘電体の粒子成長の促進をし、粒子成長とともに粒界へ押し出されて、別の粒子間に移動する。図2は、 $PbO-WO_3$ 系の状態図で、 PbO と WO_3 の配合割合に応じた融点を有し、 WO_3 が16.5モル%の時に融点が最も低くなる($730^{\circ}C$)ことがわかる。

【 0 0 2 5 】

このように、液相が誘電体粒子と接触、反応、粒子成長、移動を繰り返して全体に焼結が進み、 PbO/WO_3 比や添加量を調整することで、 PbO の蒸発が生じない所望の低温でPZT系誘電体セラミックスを焼結させることができる。一方、液相は焼結体の表面に達すると、 ZrO と反応して焼結体より取り除かれ、焼結体組成中に残留しないので、誘電特性への影響が小さい。また、誘電体組成に含まれるPbが助剤酸化物から過剰に供給されるため、誘電体原料の秤量工程で、予め、その供給分に相当する PbO を適量減じて調合すれば、 PbO が過

剰に焼結体に残らず、原料コストも抑制されるので有利である。

【0026】

上記のようにして得られる誘電体を圧電トランス等に用いる場合には、助剤酸化物と誘電体の混合粉を所定の形状に成形し、得られた成形体表面に内部電極となる導体材料を印刷形成して、複数積層した後、焼成する。この時、誘電体組成や、助剤酸化物の PbO/WO_3 比、添加量を適宜調整することで、 $980^{\circ}C$ 以下の低温焼結が可能であり、導体材料として安価な銀 (Ag 単体) や銀-パラジウム導体を使用することができるので、製造コストが低減できる。

【0027】

なお、このように、内部導体を有する積層体を同時焼成する場合、使用する助剤酸化物によっては、焼成後に層間剥離が生じることがある。これは、誘電体の自己収縮率が3%となる前に、液相核が発生する場合に起こりやすく、不均一な液相核形成によって収縮にムラができ、これが内部導体面に応力を引き起こすためと考えられる。そこで、助剤酸化物を選択する際には、融点が、母材となる誘電体の3%の自己収縮が完了する温度から収縮完了点となる温度までの間にあるような組成を選ぶとよく、剥離の発生を防止することができる。また、同じ組成の助剤酸化物を、内部導体材料に共材として添加することもでき、剥離の防止効果を高めることができる。

【0028】

【実施例】

助剤酸化物の原料として酸化鉛と酸化タングステンの高純度粉末を用い、配合割合が PbO 83.5モル% : WO_3 16.5モル%となるように秤量した。これらを乾式混合した後、大気中、 $500^{\circ}C$ で2時間仮焼成することで、 PbO と WO_3 の一部を反応させた助剤酸化物仮焼粉 (化学式: $Pb_{0.835}WO_{0.165}O_{1.33}$) を得た。この助剤酸化物仮焼粉を、次に媒体攪拌ミルにより微粒化、乾燥して反応性を高めた助剤酸化物粉を得た。

【0029】

一方、誘電体セラミックスとしては、最終組成が $(Pb_{0.91}Sr_{0.09})(Zr_{0.538}Ti_{0.452}(Y_{0.5}Nb_{0.5})_{0.01})O_3 + 0.5atm\%Mn_2O_3$ と

なるように、原料となる酸化鉛、酸化ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化マンガン等の高純度粉末を秤量した。これら粉末を乾式混合した後、大気中、 850°C で7時間仮焼成することで、誘電体仮焼成粉を得た。次に、水2.5リットルと分散剤（誘電体仮焼成粉に対して2.5重量%）を予め混合しておき、この混合物中に、誘電体仮焼成粉4.7kgを徐々に混合して誘電体仮焼粉スラリーを得た。この誘電体仮焼粉スラリーを媒体攪拌ミルであるパールミル装置を用いて、混合、粉碎し、粒子径を $0.2\mu\text{m}$ 以下に制御した。

【0030】

媒体攪拌ミルで粉碎中の誘電体仮焼粉スラリーに対して、バインダを誘電体仮焼成粉の重量に対して4重量%、離型剤を誘電体仮焼成粉の重量に対して1.9重量%と、上記のようにした得た助剤酸化物を、誘導体仮焼成粉の重量1600gに対して13.5g（ $\text{PbO}_{0.835}\text{WO}_{0.165}\text{O}_{1.33}$ の0.5モル%）を混合し、3時間攪拌を行った後、スプレードライヤで乾燥して、誘電体仮焼物の造粒粉を得た。得られた造粒粉を成形装置を用いて、直径20mm、厚み1mmに、荷重 $3.27\text{g}/\text{cm}^2$ で成形することにより、成形体を得た。

【0031】

得られた成形体をマグネシアこう鉢にいれ、その周囲にジルコン酸鉛（ PbZrO_3 ）を適量配置して焼成炉に入れ、大気中、 950°C で4時間保持して、誘電体焼結体を得た。この焼結体をラップ処理後、銀ペーストを両面に印刷し、 680°C で電極焼き付けを行った。さらに、外周研磨してサイズを直径13mm、厚み0.5mmとしたものを、シリコンオイル中で 130°C 、0.9kVで30分かけて分極して、誘電体を得た。

【0032】

得られた誘電体セラミックスは、密度が $7.62(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、圧電定数 d_{31} は $1.51 \times 10^{10}(\text{m}/\text{V})$ であった。助剤酸化物を添加しない母材では、焼成温度 1050°C で、密度が $7.62(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、圧電定数 d_{31} は $1.62 \times 10^{10}(\text{m}/\text{V})$ であるので、高い焼結密度と圧電特性を保持しつつ、低温焼成が可能になることがわかる。

【 0 0 3 3 】

次に、助剤酸化物の PbO と WO_3 の配合割合を表 1 に示す範囲で変更し、助剤酸化物の添加量を 3 モル%とした以外は、上記実施例と同様の方法で焼成を行って、配合割合と焼結温度の関係を調べて、結果を表 1 に記載した。焼結温度の測定は TMA 分析器によって行った。表 1 に見られるように、 WO_3 の配合量が増すにつれて焼結温度が低くなり、 PbO/WO_3 が 83/17 付近で最も低温となる。 WO_3 の配合割合がこれより多くなると再び焼結温度が上昇する。助剤酸化物の添加によって母材の焼成温度（1050℃）に対する効果を得るには、 WO_3 の配合割合が 0.5 モル%より大きく、40%より小さければよい、あるいは 66.5 ± 1.5 %であればよいことがわかる。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

誘電体 + 3mol%[(PbO)_{1-x}(WO_3)_x] の焼結温度

X	焼結温度(℃)
0	1050
0.0005	1050
0.01	1010
0.03	990
0.17	920
0.25	1010
0.3	1030
0.4	1040
0.5	1100
0.665	970

【 0 0 3 5 】

また、助剤酸化物の PbO と WO_3 の配合割合を PbO : 83.5 モル%、 WO_3 : 16.5 モル%で一定とし、誘電体組成への添加量を表 2 のように変更し

て、上記実施例と同様の方法で焼成を行い、母材（添加量 0 モル％）と同等の焼結密度が得られる焼成温度と、圧電特性を測定して表 2、表 3 に示した。表 2 に明らかなように、助剤酸化物を 0. 0 5 モル％添加すれば、母材より焼成温度を低くする効果が見られ、0. 1 モル％の添加で 1 0 0 0 ℃以下、0. 5 モル％の添加で 9 5 0 ℃以下での焼成が可能になる。ここで、添加量の増加に伴い焼成温度が低くなるが、表 3 より 2 0 モル％を越えると焼結密度が大きく低下するので、添加量は 0. 0 5 ～ 2 0 モル％の範囲とするとよいことがわかる。

【 0 0 3 6 】

なお、添加量の増加によって圧電定数が低下する傾向にあるが、これは、母材よりも焼成温度が低く粒子成長速度が低下するためと考えられる。このような場合には、焼成時間を長くして粒子成長を促進することができ、例えば、0. 5 モル％の添加量の場合、表 4 に示すように、焼成時間を 6 時間または 8 時間と長くすることで、母材と同等ないしそれ以上の圧電特性が得られる。

【 0 0 3 7 】

【表 2】

誘電体 + Ymol%[(PbO)0.835+(WO₃)0.165] の特性

Y	密度 (g/cm ³) 4H 焼成時	焼結温度 (°C)
0	7.62	1050
0.02	7.6	1050
0.05	7.6	1040
0.1	7.58	1000
0.2	7.61	980
0.5	7.62	950
1	7.61	950
1.5	7.56	900
3	7.61	880
6	7.52	850
12	7.52	810
18	7.52	770
20	7.4	750
25	6.4	730

【 0 0 3 8 】

【表 3】

誘電体 + Ymol%[(PbO)_{0.835}+(WO₃)_{0.165}] の特性

Y	密度 (g/cm ³) 4H 焼成時	圧電定数 d ₃₁ × 10 ¹⁰ (m/V)	母材
0	7.62	1.62	
0.02	7.6	1.62	
0.05	7.6	1.6	
0.1	7.58	1.58	
0.2	7.61	1.55	
0.5	7.62	1.51	
1	7.61	1.47	
1.5	7.56	1.38	
3	7.61	1.12	
6	7.52	0.64	

【0039】

【表 4】

焼成時間 (H)	密度 (g/cm ³)	焼結温度 (°C)	圧電定数 d ₃₁ × 10 ¹⁰ (m/V)
6	7.62	950	1.61
8	7.62	950	1.81

【0040】

さらに、上記実施例と同じ方法で誘電体仮焼成粉を調製し、その造粒粉に助剤酸化物を添加して、成形装置を用いて成形することにより、図4（a）に示すように、直径20mm、厚み1mmの成形体2を4ピースと、直径20mm、厚み4mmの成形体3を1ピース準備し、これらを用いて積層型圧電素子1を製作した。その手順を以下に説明する。まず、図4（b）に示すように、4ピースの成形体2の上表面に、2つの印刷パターン4A、4Bからなる内部電極を形成して

、これらを交互に積層し、圧着した。内部電極材料としてはA g ペーストを用い、印刷パターン4 Aを形成したものを成形体2 A、印刷パターン4 Bを形成したものを成形体2 Bとして示した。圧着は、通常の成形プレスにて行った。この積層体を大気中、9 5 0℃にて 時間焼成した後、図4 (a)に示すように、外部電極5 A、5 B、5 CをA g ペーストを用いて形成して、積層型圧電素子1を得た。その後、図示しないリード線を付与して分極を施し、圧電トランスとして利用できる。

【0 0 4 1】

また、別の用途として、図5 (a)に示す圧電アクチュエータとしても用いることができる。これは、図5 (c)に示す矩形シート1 1、1 2を、図5 (d)の如く積層してなり、1 1 3はダミー部、1 1 2はバッファ部、1 1 1を駆動部としている。矩形シート1 1表面には、帯状部1 1 9を除いて電極2 1、2 2が印刷形成してある。電氣的接続は、図5 (b)に示す通り、電氣的並列かつ機械的直列となっている。これに、図5 (a)、(b)に示されるように、側面電極3 1、3 2を塗布し、図示しないリード線を取付け、圧電アクチュエータとして作用させる。

【0 0 4 2】

ここで、造粒粉に添加した助剤酸化物の配合を種々変化させた時の、焼成後の層間剥離の有無を表5に示した。この際、造粒粉の一次粒子径を2種類準備して、それぞれの粒子径での層間剥離の有無を示した。また、各粒子径における収縮率曲線を図3に示した。表5のように、剥離は助剤酸化物の融点が低いほど、さらに粒子径が大きく低温での収縮率が小さいほど、起きやすくなっている。図3から、焼成時には、助剤酸化物による液相核発生前に、誘電体の自己収縮が発生するが、3%の自己収縮が完了する前に液相が発生すると、不均一な液相核形成(温度分布による)によって収縮に急激なところと緩やかなところが発生し、これが内部導体面に応力を引き起こして剥離を生じさせるといえる。よって、剥離なく焼成するには、図3の収縮率曲線において、誘電体の3%の自己収縮が完了する温度から収縮完了点となる温度までの範囲に、融点を有する助剤酸化物組成を、図2に示す状態図を基に選択するとよい。内層導体にA g - P d 導体を使用

した場合、一般的に焼成温度は980℃程度であり、従って、この場合の助剤酸化物の選択範囲は、980℃以下、つまり、0.5モル%から40モル%、あるいは66.5±1.5%となっている。

【0043】

【表5】

原料 粒径(μm)	助剤酸化物 融点(℃)	830	730	800	900
	組成 PbO/WO ₃	90/10	83.5/16.5	78/22	70/30
1.22	ハクリの有無	△	×	△	○
	溶融開始時の 自己収縮率(%)	2.5	0	1.6	6.2
0.54	ハクリの有無	○	×	○	○
	溶融開始時の 自己収縮率(%)	3.8	1.4	3.2	8.2

○：ハクリなし
△：ハクリ5%以下
×：ハクリ5%以上

【0044】

このように、適切な助剤酸化物を選択することにより、母材性能を低下させることなく、低温焼成を可能にし、しかも積層体の層間剥離を防止して、高性能の誘電体素子を得ることができる。さらに、同じ組成の助剤酸化物を、内部導体材料に添加して、同様の積層型圧電素子1を製作したところ、剥離の発生率をより低くすることができた。このように、助剤酸化物を、内部導体材料に共材として添加することもでき、剥離の抑制に効果が高い。

【0045】

なお、上記実施例では、低融点の相の形成として、酸化タングステンを採用したが、本発明では、酸化モリブデンでも同様の作用・効果を得ることができることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

誘電体セラミックスの製造工程図である。

【図 2】

PbO-WO₃ 二元系状態図である。

【図 3】

誘電体の焼成時の収縮率曲線を示す図である。

【図 4】

(a) は本発明の誘電体を用いた積層型圧電素子の概略構成図、(b) は (a) の分解斜視図である。

【図 5】

(a) は本発明の誘電体を用いた圧電アクチュエータの全体斜視図、(b) は圧電アクチュエータの電氣的接続を示す概略構成図、(c) は圧電アクチュエータを構成するシートの正面図、(d) は圧電アクチュエータの分解斜視図である。

【符号の説明】

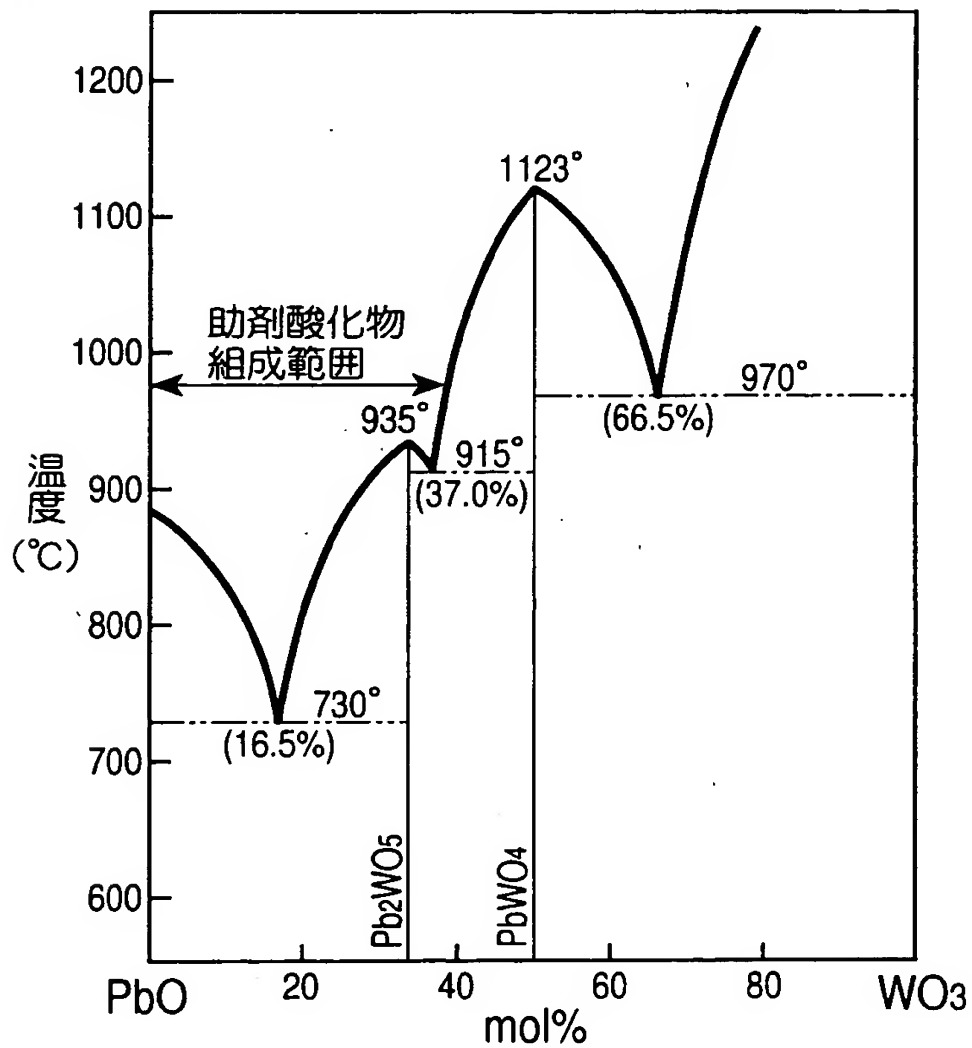
- 1 積層型圧電素子
- 2、2 A、2 B 成形体
- 3 成形体
- 4 A、4 B 印刷パターン
- 5 A、5 B、5 C 外部電極

【書類名】 図面

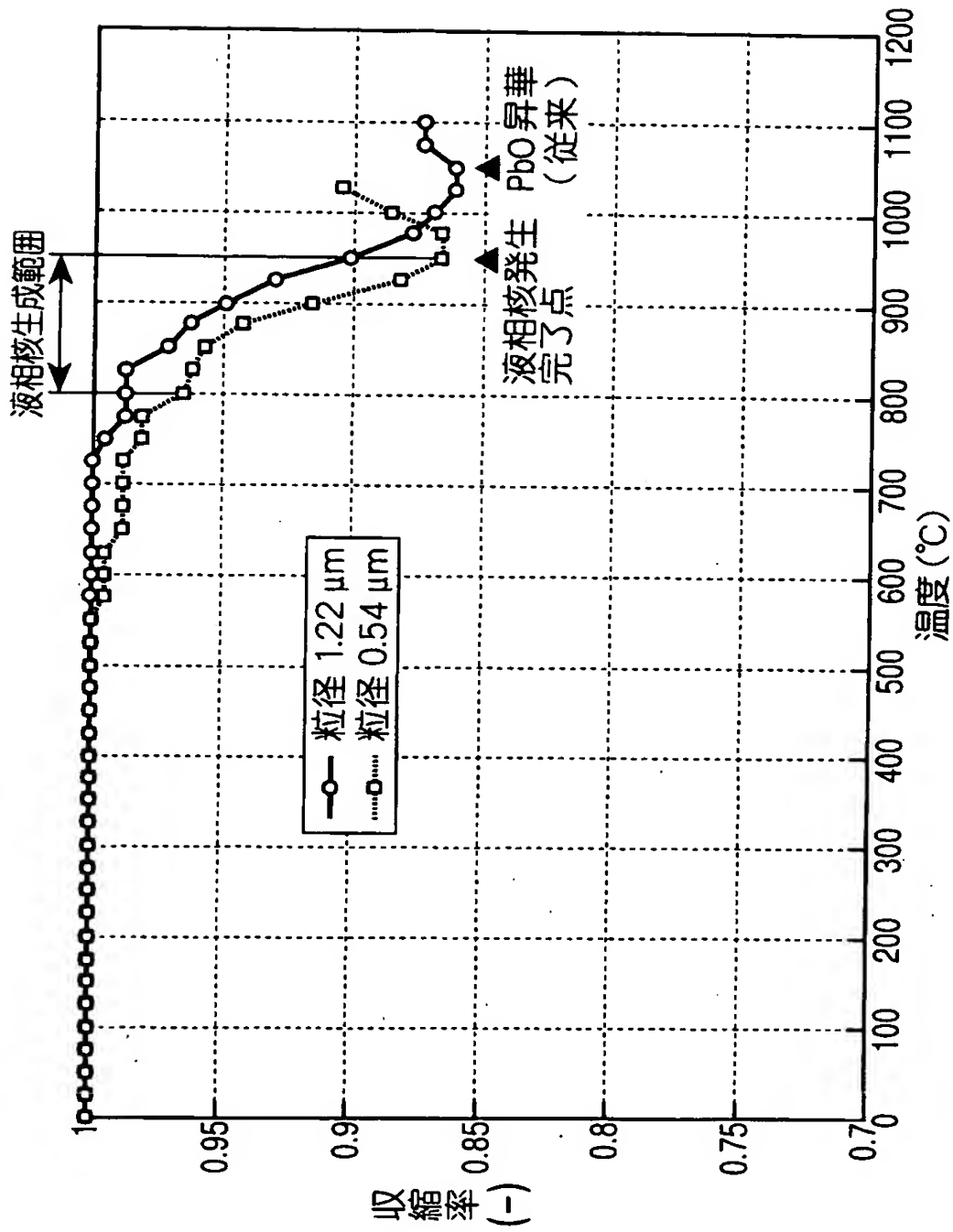
【図 1】



【図 2】

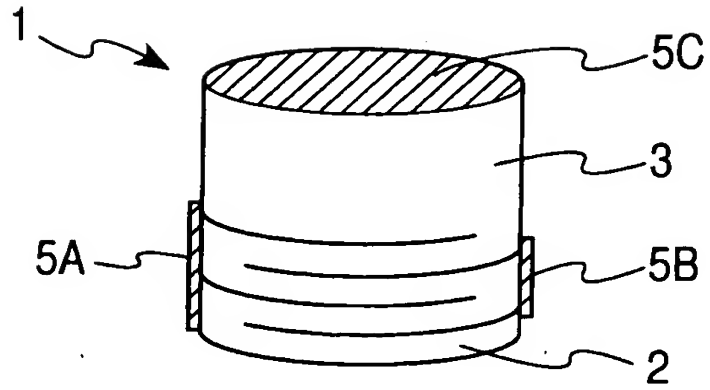


【図 3】

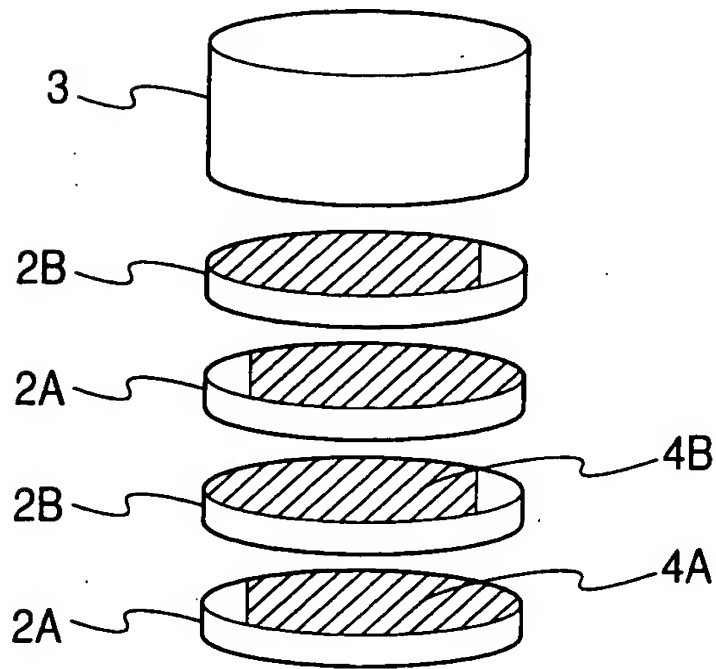


【図 4】

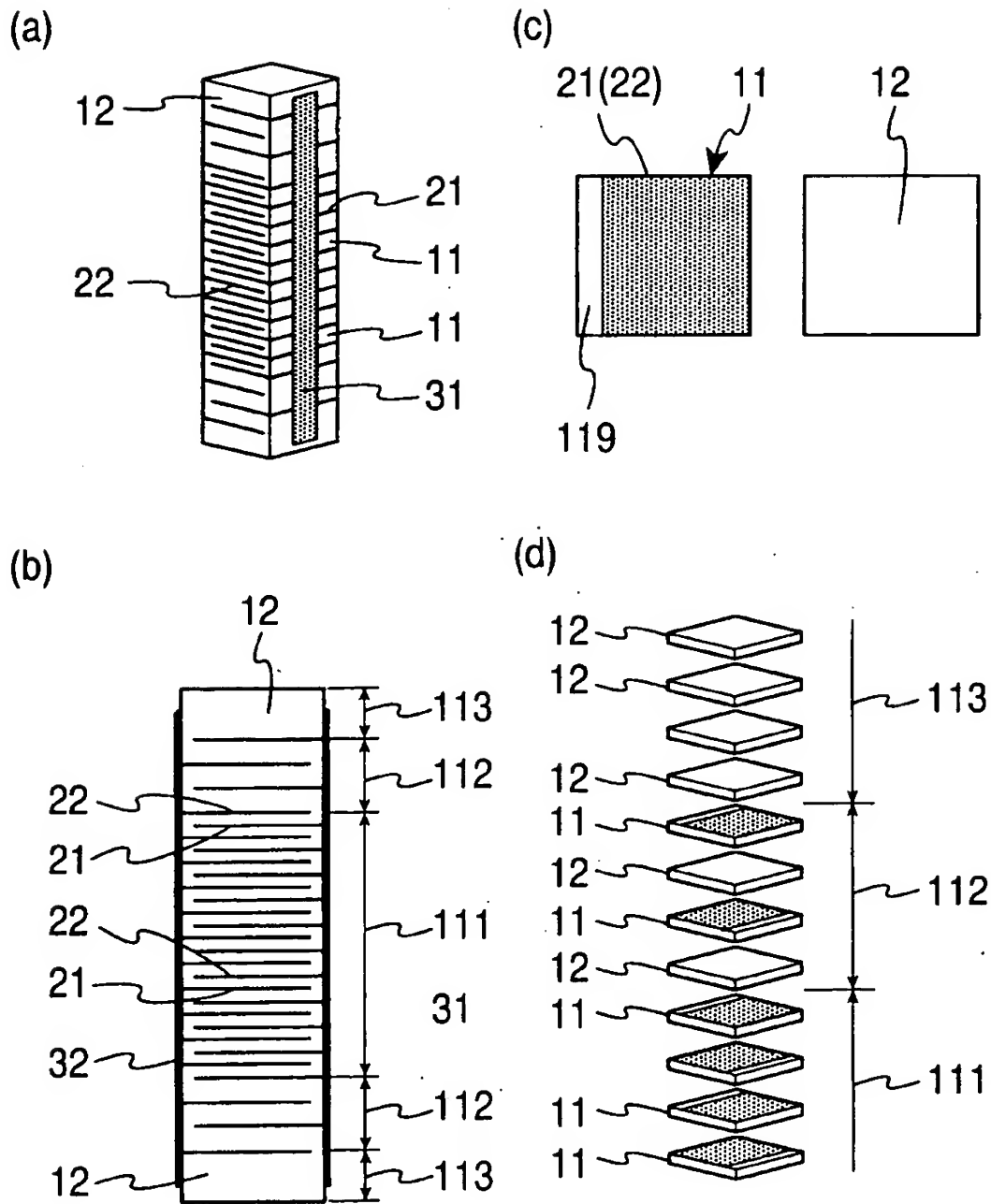
(a)



(b)



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 P Z T 系誘電体セラミックスを所望の低温で焼成可能とし、かつ母材の性能を損なうことのない助剤酸化物を得ることを目的とする。

【解決手段】 酸化鉛に酸化タングステンを配合し、酸化タングステンの含有量が 0.5 モル% より大きく 40 モル% より小さい、あるいは 66.5 ± 1.5 モル% である助剤酸化物を、P Z T 系誘電体セラミックスの仮焼成粉に、0.05 ～ 20 モル% の範囲で添加、本焼成する。助剤酸化物は仮焼成粉中に分散して、所望の温度で液相を形成し、焼成を促進するもので、その組成や添加量を調整することで、所望の低温で焼成を行うことができ、しかも誘電体組成中に残留しないので、誘電特性を損なうことがない。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー